I

B E I T R Ä G E Z U R P H O T O C H E M I E U N G E S Ä T T I G T E R N I T R O V E R B I N D U N G E N .

II

P O L A R O G R A P H I S C H E U N T E R S U C H U N G E N A N T E T R A Z O L I U M S A L Z E N .

I n a u g u r a l D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main.

Kennziffer: D 3o

vorgelegt von

M a n f r e d W i l k
aus Aschaffenburg

F r a n k f u r t a m M a i n

1 9 5 4

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

I.

Es wurde beobachtet, daß der zeitliche Verlauf der Verfärbung der o-Nitro-benzal-azomethine im Licht weitgehend von der Substitution abhängt. Es wurden im Anil- und Aldehydrest verschieden substituierte o-Nitro-benzal-azomethine synthetisiert und unter gleichen Bedinguhgen auf den zeitlichen Ablauf ihrer Verfärbung im Licht untersucht. Mit Hilfe eines eigens zu diesem Zweck konstruierten Photometers, wurde der zeitliche Abfall des Photostromes bei der Belichtung dieser Substanzen verfolgt. Die gefundenen Werte können mit genügender Genauigkeit durch ein empirisch gefundenes Zeitgesetz wiedergegeben werden:

$$J = J_o \, e^{-k\sqrt{t}}$$

J = Galvanometerstand zur Zeit t
J_o = " " " $t = 0$
k = Verfärbungsgeschwindigkeitskonstante
t = Zeit in Minuten.

Die Reaktion läuft nach erster Ordnung ab. Als Ergebnis der Untersuchungen wurde festgestellt:

1) Substituiert man o-Nitro-benzal-anilin mit Substituenten erster Ordnung, so tritt bei Substitution in 4-Stellung die stärkste Beschleunigung der Verfärbung ein, in 2-Stellung ist sie geringer und in 3-Stellung am geringsten.

2) Substituenten zweiter Ordnung bringen eine starke Hemmung der Verfärbung gegenüber der unsubstituierten Vergleichssubstanz(o-Nitro-benzal-anilin). Die relativ größte Lichtempfindlichkeit besteht bei Substitution zweiter Ordnung in 3-Stellung; in 4-Stellung ist sie geringer und in 2-Stellung am geringsten.

Die Substitution in 4-Stellung ergibt folgende Reihe hinsichtlich der Beeinflussung der Verfärbung:

$$OCH_3 > CH_3 > C_2H_5 > Br > Cl > H > NO_2 > COOH > OH$$

Treten mehrere Substituenten in das Molekül ein, so überlagern sich die Effekte. Dies gilt auch für die im Aldehydrest substituierten Verbindungen. Auch diese gehorchen dem empirischen Zeitgesetz.

Da es sich bei dieser Lichtreaktion im wesentlichen um eine Umlagerung der o-Nitro-benzal-aniline in die o-Nitroso-benzanilide handelt, also um eine innermolekulare Disproportionierung, wurden die polarographisch bestimmten Reduktionspotentiale der o-Nitro-azomethine mit den Verfärbungsgeschwindigkeiten verglichen. Es resultierte eine indirekte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen: das Reduktionspotential ist umso kleiner, je größer die Verfärbungsgeschwindigkeit ist.

An einer größeren Anzahl von o-Nitro-azomethinen und o-Nitro-stilbenen wurde noch die Abhängigkeit der Lichtumlagerung von der Polarisierbarkeit an Kieselgel untersucht. Auch hier ergibt sich der Zusammenhang, daß die Lichtreaktion bei den Verbindungen schnell verläuft, die an Kieselgel leicht polarisierbar sind.

Die Einwirkung von Licht auf o-Nitrophenyl-milchsäure-methylketon wurde untersucht und ein Verfahren zur Herstellung von Indigo-Lichtbildern beschrieben. Bei Derivaten dieser Verbindung gelingt die Umlagerung und Folgereaktion zum entsprechenden Indigo-Derivat nur sehr schwer.

Bei verschieden substituierten ω-Nitrostyrolen, die beim Belichten in benzolischer Lösung polymerisieren, konnte gezeigt werden, daß auch hier ein Zusammenhang besteht zwischen der Geschwindigkeit der Lichtreaktion, der Polarisierbarkeit an Kieselgel und den polarographisch bestimmten Reduktionspotentialen. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist umso größer, je kleiner das Reduktionspotential ist und je schwerer die Substanz an Kieselgel polarisiert werden kann. Diese Umkehr der Polarisierbarkeit ist darauf zurückzuführen, daß hier, wo die Nitrogruppe in der Seitenkette steht, erst eine Arbeit gegen die Polarität der Molekel geleistet werden müßte, bevor die Radikalketten-Polymerisation einsetzen kann.

II.

Die Polarographie erweist sich als wertvolles Hilfsmittel zum Studium der Reduktionsvorgänge der Tetrazoliumsalze. Es wurde gezeigt, daß es hiermit möglich ist, die stufenweise Reduktion dieser Verbindungen sichtbar zu machen und sie hinsichtlich ihrer Reduktionspotentiale zu ordnen.

An der Form der Strom-Spannungskurve lassen sich leicht mono- und bis-Tetrazoliumverbindungen unterscheiden. Die mono-Verbindungen haben als erste auftretende Stromänderung eine deutliche Stufe, während die bis-Verbindungen hier ein ausgeprägtes Maximum besitzen, was auf das größere Aufzugsvermögen dieser Fabstoffe auf den Quecksilbertropfen zurückzuführen ist. Die Stufe der Reduktion des Tetrazoliumsalzes zum Formazan kann dadurch festgelegt werden, daß man den fallenden Quecksilbertropfen beobachtet, der beim Erreichen des entsprechenden Potentials durch das Formazan angefärbt wird.

Die Polarogramme der Tetrazoliumsalze werden mit denen der entsprechenden Phenylhydrazone verglichen. Dabei ergibt sich, daß die zweite Potentialstufe der mono- und bis-Tetrazoliumsalze gegen die höchste Stufe der Phenylhydrazone aufgetragen, je eine Gerade bilden. Daraus ergibt sich, daß die Aldehydkomponente sowohl bei den Phenylhydrazonen, wie bei den Tetrazoliumsalzen, bestimmend wird für die Größe des Reduktionspotentials, denn die Kupplungskomponente und das Phenylhydrazin waren bei allen untersuchten Verbindungen gleich. Die Reduktionspotentiale der freien Aldehyde zeigen ein völlig anderes Verhalten.

L e b e n s l a u f .

Am 4.Mai 1922 wurde ich als Sohn des Dipl.Ing. Wilhelm Wilk in Darmstadt geboren. Ich bin deutscher Staatsangehöriger. Nach dem Besuch der Volksschule, trat ich Ostern 1933 in die Ludwigs-Oberrealschule Darmstadt ein, die ich bis 1935 besuchte. Danach kam ich nach Nürnberg in die Dürer-Oberrealschule und anschließend nach Aschaffenburg (1937), wo ich an der dortigen Oberrealschule das Abitur im Januar 1941 ablegte.

Kurz darauf wurde ich zur Wehrmacht eingezogen. Den Krieg verbrachte ich als Res.-Offizier größtenteils an der Ostfront. 1945 gelang mir, nach kurzer russischer Gefangenschaft, die Flucht in die Heimat.

1946 begann ich das Chemiestudium an der Universität Frankfurt a. M., konnte hier im Mai 1949 das Vorexamen ablegen und im Juni 1951 die Diplom-Hauptprüfung. Anschließend begann ich mit der Anfertigung dieser Dissertation, die im Herbst 1953 abgeschlossen wurde.

Seit Mai 1951 bin ich als Assistent im Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M. tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: W.BORSCHE, M.CZERNY, K.GLEU, L.HORNER, W.HARTNER, H.KAUTZKY, E.WEITZ und TH.WIELAND.

Ihnen allen fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.

Herrn Dr.habil. Walter R i e d möchte ich an dieser Stelle nochmals meinen herzlichsten Dank aussprechen, für die Anregung und Leitung der vorliegenden Arbeit.

1. Referent: Dr.habil. Walter R i e d
2. Referent: Prof. Dr. Th. W i e l a n d.

Tag der mündlichen Prüfung: 14.Juni 1954.

54/12X